

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-007326

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

(51)Int.Cl.

C01F 7/00

C08K 3/26

C08L101/00

(21)Application number : 10-193595 (71)Applicant : MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 25.06.1998 (72)Inventor : NAKAGAWA HIDEYUKI  
KOMATSU YOSHINOBU  
KONDO MASAMI  
SAITO YASUO

**(54) SPINDLE-LIKE OR SPHERICAL ALKALI ALUMINUM SULFATE HYDROXIDE, ITS PRODUCTION AND COMPOUNDING AGENT FOR RESIN**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a spindle-like or spherical alkali aluminum sulfate hydroxide having a specific chemical composition and a crystal structure expressed by a specified X-ray diffraction pattern, substantially insoluble in water, having specific 5% aqueous suspension pH, a BET specific surface area, and a moisture content, comprising substantially independent crystal particles each having a spindle-like or spherical constant shape particle structure, and useful as a compounding agent for resins, etc., to improve the performances of the resins, etc.

**SOLUTION:** This aluminum sulfate hydroxide is substantially expressed by the formula:  $MAI_3(SO_4)_2(OH)_6$  (M is an alkali metal or ammonium group). In the crystal structure of the aluminum sulfate hydroxide, a surface index and a relative intensity are expressed by prescribed values, respectively, based on each surface distance value within 5.72-1.49. The strongest line of X-ray diffraction peaks has, for example, a surface distance of  $2.99 \times 10^{-10}$  m, a relative intensity of 100, and a surface index of 113. The aluminum sulfate hydroxide further has 5% aqueous suspension pH 4-7, a BET specific surface area of  $\leq 30$  m<sup>2</sup>/g and a moisture content  $\leq 10\%$ , especially  $\leq 5\%$ , at 25° C and 90% RH.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7326

(P 2 0 0 0 - 7 3 2 6 A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C01F 7/00		C01F 7/00	C 4G076 B 4J002
C08K 3/26		C08K 3/26	
C08L101/00		C08L101/00	

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全14頁)

(21) 出願番号	特願平10-193595	(71) 出願人	000193601 水澤化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号
(22) 出願日	平成10年6月25日 (1998.6.25)	(72) 発明者	中川 英之 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
		(72) 発明者	小松 善伸 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100067183 弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紡錘状乃至球状アルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物、その製造法及び樹脂配合剤

(57) 【要約】

【課題】 個々の粒子が実質上独立した紡錘状乃至球状の新規定形粒子構造を有し、公知のアルナイトに比して高いpH、抑制された比表面積及び吸湿性を有し、樹脂配合剤等として有用であるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物を提供する。

【解決手段】 下記式

$MA_1, (SO_4), (OH),$

式中、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基である、で表される化学組成と特定のX線回折で示される結晶構造を有し、5%水性サスペンションpHが4乃至7の範囲にあり、BET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、25℃及び90%RHにおける吸湿量が10%以下であり、且つ個々の粒子が実質上独立した紡錘状乃至球状の定形粒子構造を有することを特徴とするアルカリ又はアンモニウムアルミニウム硫酸塩水酸化物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 実質上下記式(1)

$$MA1, (SO_4), (OH), \dots (1)$$

面間隔 (d x、オングストローム)

5.72

4.96

3.51

2.99

2.86

2.48

2.27

2.22

2.02

1.91

1.75

1.65

1.57

1.51

1.49

式中、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基である、  
で表される化学組成と下記X線回折像

面指数

相対強度

101

10

012

49

110

29

113

100

006

3

024

3

107

13

122

5

214

1

033

19

200

9

312

2

134

2

315

1

0210

1

に示される結晶構造とを有し、5%水性サスペンション  
pHが4乃至7の範囲にあり、BET比表面積が30m<sup>2</sup>  
/g以下であり、25℃及び90%RHにおける吸湿  
量が10%以下であり且つ個々の粒子が実質上独立した  
紡錘状乃至球状の定形粒子構造を有することを特徴とする  
アルカリ又はアンモニウムアルミニウム硫酸塩水酸化  
物。

【請求項2】 嵩比重が0.5乃至1.0の範囲にある  
請求項1記載のアルカリ又はアンモニウムアルミニウム  
硫酸塩水酸化物。

【請求項3】 コールター法(電気抵抗法)で測定した  
体積基準のメジアン径が0.5乃至10.0μmの範囲  
にある請求項1記載のアルカリ又はアンモニウムアルミ  
ニウム硫酸塩水酸化物。

## 【請求項4】 式

$$Rs = D_{15} / D_{75}$$

式中、D<sub>15</sub>がコールター法による体積基準の累積粒度分  
布曲線の25%値の粒径を表し、D<sub>75</sub>はその75%値の  
粒径を表す、で定義される粒度分布のシャープ度(R  
s)が1.2乃至2.0である請求項1記載のアルカリ  
又はアンモニウムアルミニウム硫酸塩水酸化物。

【請求項5】 粒子の長径(D<sub>L</sub>)及び短径(D<sub>S</sub>)の  
比(D<sub>S</sub>/D<sub>L</sub>)で表されるアスペクト比が0.5乃至  
1である請求項1記載のアルカリアルミニウム硫酸塩水  
酸化物。

【請求項6】 液浸法における屈折率が1.50乃至  
1.57の範囲内にある請求項1記載のアルカリ又はア  
ンモニウムアルミニウム硫酸塩水酸化物。

【請求項7】 分散液摩耗性試験(NF式摩耗試験)に  
おける摩耗度が0.5%以下である請求項1記載のアルカ  
リ又はアンモニウムアルミニウム硫酸塩水酸化物。

20 【請求項8】 硫酸アルミニウム、硫酸アルカリまたは  
硫酸アンモニウム及び水酸化アルミニウムを水熱処理す  
ることを特徴とする紡錘状乃至球状アルカリ又はアンモ  
ニウムアルミニウム硫酸塩水酸化物の製造法。

【請求項9】 水熱処理を90℃以上の温度で行う請求  
項8記載の製造法。

【請求項10】 請求項1乃至7の何れかに記載のアル  
カリ又はアンモニウムアルミニウム硫酸塩水酸化物から  
成ることを特徴とする樹脂配合剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紡錘状乃至球状ア  
ルカリ又はアンモニウムアルミニウム硫酸塩水酸化物、  
その製造法及び樹脂配合剤に関するもので、より詳細に  
は、個々の粒子が実質上独立した紡錘状乃至球状の定形  
粒子構造を有すると共に、pHが中性近傍に保たれ、吸  
湿性がなく、樹脂への配合性やアンチブロッキング性等  
に優れたアルカリ又はアンモニウムアルミニウム硫酸塩  
水酸化物及びその製造法に関する。

## 【0002】

40 【従来の技術】アルナイトは明礬石とも呼ばれ、天然に  
鉱物として産出するほかに、合成法もいくつか知られて  
いる。

【0003】井上等、日本化学会誌：1985(2)P1  
56～162には、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>水溶液にK<sub>2</sub>  
SO<sub>4</sub>及びKOHを加えて、K/Al比を5、pHを3.  
7とし、3時間沸騰還流させると、200～240m<sup>2</sup>  
/gの比表面積を有する合成アルナイトが生成するこ  
と、及びこの多孔性アルナイトは薄片状結晶の集合体  
で、15および30程度の幅のスリット状細孔があり、  
水吸着能がシリカゲルに匹敵し、SO<sub>2</sub>およびNO吸着

能が高く、また酸性染料を良く吸着することが報告されている。

【0004】出願人の提案にかかる特開昭64-11637号公報には、実質上式

$MM', (SO_4), (OH),$

式中Mは1価カチオンを表わし、M'はAl又はFe(II)を表わす、で示される化学構造とアルナイト型の結晶構造とを有し、 $280m^2/g$ 以上のBET比表面積を有すると共に、細孔径10乃至300オングストロームの範囲内における細孔容積が $0.05ml/g$ 以上である層状化合物から成ることを特徴とするアルナイト型吸着剤が記載されており、更にこのアルナイトは、硫酸アルミニウム又は硫酸アルミニウムと硫酸第二鉄の組み合わせと、硫酸アルカリとを、水酸化アルカリが添加された水性媒体中で加熱反応させてアルナイトを製造するに際し、反応の開始に際して系のpHを4.0乃至4.4に維持し、反応の過程においても系のpHが3.8を下らないように維持することにより製造されることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、硫酸アルミニウム、硫酸アルカリまたは硫酸アンモニウム及び

面間隔 (dx、  
オングストローム)

5.72  
4.96  
3.51  
2.99  
2.86  
2.48  
2.27  
2.22  
2.02  
1.91  
1.75  
1.65  
1.57  
1.51  
1.49

に示される結晶構造とを有し、実質的に水不溶性で、5%水性サスペンションpHが4乃至7の範囲にあり、BET比表面積が $30m^2/g$ 以下であり、 $25^\circ C$ 及び90%RHにおける吸湿量が10%以下、特に5%以下であり且つ個々の粒子が実質上独立した紡錘状乃至球状の定形粒子構造を有することを特徴とするアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物が提供される。本発明によればまた、硫酸アルミニウム、硫酸アルカリまたは硫酸アンモニウム及び水酸化アルミニウムを水熱処理することと特徴とする紡錘状乃至球状アルカリ又はアンモニウムアルミニウム硫酸塩水酸化物の製造法が提供される。本発明

水酸化アルミニウムを水熱処理するときには、アルナイトとは異なるX線回折像を有し、個々の粒子が実質上独立した紡錘状乃至球状の定形粒子構造のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物が生成すること、及びこのアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は公知のアルナイトに比して高いpH、抑制された比表面積及び吸湿性を有し、樹脂配合剤等として有用であることを見出した。

【0006】即ち、本発明の目的は、個々の粒子が実質上独立した紡錘状乃至球状の新規定形粒子構造を有し、公知のアルナイトに比して高いpH、抑制された比表面積及び吸湿性を有し、樹脂配合剤等として有用であるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物を提供するにある。本発明の他の目的は、上記アルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物を、高い収率と選択率とをもって、少ない工程数で製造できる製造法を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、実質上式

$MA_1, (SO_4), (OH), \dots (1)$

20 式中、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基である、で表される化学組成と下記X線回折像

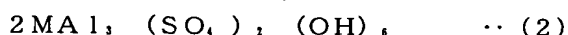
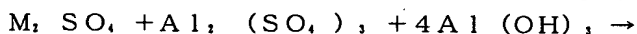
面指数	相対強度
101	10
012	49
110	29
113	100
006	3
024	3
107	13
122	5
214	1
033	19
200	9
312	2
134	2
315	1
0210	1

40 によれば更に、上記アルカリ又はアンモニウムアルミニウム硫酸塩水酸化物からなる樹脂用配合剤が提供される。本発明のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物においては、嵩比重が0.5乃至1.0の範囲にあること、体積基準のメジアン径が0.5乃至 $10.0\mu m$ の範囲にあること、液浸法における屈折率が1.50乃至1.57、特に1.52乃至1.57の範囲内にあること、アスペクト比が0.5乃至1であること、試料濃度2wt%の試験液を、ブロンズ製メッシュに流通循環させ、180分間におけるメッシュの重量変化から摩耗度を測定するNF式摩耗性試験における摩耗度が0.5%以下、特

に0.4%以下であることが好ましい。

【0008】

【発明の実施形態】【作用】本発明は、硫酸アルミニウム、硫酸アルカリまたは硫酸アンモニウム及び水酸化アルミニウムを水熱処理すると、原料に用いた硫酸アルミ



式中、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基である、で表されるように、化学量論的量の硫酸アルミニウム、硫酸アルカリまたは硫酸アンモニウム及び水酸化アルミニウムが反応して、殆ど100%乃至100%に近い収率でアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物が生成し、このため副生塩類を生成することがなく、また反応が単純で、精製や洗浄処理が不要であり、また、工程も水熱処理の一段でよい等、製造上も、経済上も多くの利点を有している。

【0010】本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、実質上前記式(1)で示される化学組成と、前述したX線回折像で示される結晶構造を有する。

添付図面の図1は、本発明によるカリウムアルミニウム

(天然アルナイト)

面間隔	相対強度	面指数
2.99	100	113
4.96	49	012
3.51	29	110
(1.91	19	033)

の通りとなり、両者はX線回折学的に別の物質であると考えられる。

【0012】更に、両者は、物性においても次の相違点が認められる。即ち、アルナイトは、1.57乃至1.59の屈折率を有するのに対して、本発明のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、1.50乃至1.57の屈折率を有する。

【0013】本発明の上記製造法で得られるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、個々の粒子が実質上独立した紡錘状(楕円球状)乃至球状の定形粒子構造を有するという顕著な特徴を有している。添付図面の図6は本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物の内、紡錘状(楕円球状)のものの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真であり、一方、図7は本発明によるアルナイトの内、球状のものの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【0014】図6及び7から、本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、明確な定形粒子構造を有し、しかも個々の粒子が実質上独立している粒子構造上の特徴を有していることが理解される。この特徴により、本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、粒子間の凝集が少なく、粉体の状態での流動性に優れ、粉体としての取り扱い性に優れている。

ニウム、硫酸アルカリまたは硫酸アンモニウム及び水酸化アルミニウムがそっくりそのままアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物に組み込まれるという驚くべき知見に基づくものである。

【0009】即ち、この反応では、下記反応式(2)

硫酸塩水酸化物のX線回折像であり、図2は、カリウム：ナトリウム=0.5：0.5のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物である。これに対して、図3は天然に産出するアルナイトのX線回折像である。

【0011】即ち、アルナイトも本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物も、前記式(1)で表される化学組成を有する点においては共通するところがあるが、それらのX線回折像においては、いくつかの相違点が認められる。即ち、アルナイトのX線回折ピークの三強線と、本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物のX線回折ピークの三強線とを強い順序に対比すると、下記

(本発明品：アルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物)

面間隔	相対強度	面指数
2.99	100	113
2.89	100	006
2.29	80	107
(1.93	70	009)

【0015】また、樹脂等に配合したとき、樹脂中への分散が容易であり、粒子形状が球状乃至紡錘状であるため、フィルム等の成形品に優れたアンチブロッキング性を付与することができる。一般に、樹脂中に添加する粒子の形状とアンチブロッキング性能との間には、一定の関係があることが知られており、アンチブロッキング性能の順序は、真球状>疑似球状>紡錘状(楕円球状)粒子>不定形粒子>碁石状粒子>板状粒子であることが知られている。一方、磁気記録フィルム等の走行させて使用するベースフィルムにおける粒子の脱落の程度も上記の順序となることが知られている。かくして、本発明においては、用途に応じて粒子形状を選択でき、高度のアンチブロッキング性を要求される場合には、球状粒子を用いればよく、粒子の脱落防止が要求される場合には、紡錘状粒子を用いればよい。尚、粒子形状と製造条件との関連については後述する。

【0016】更に、本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、本質的に水不溶性であると共に、5%水性サスペンションとして測定したpHが4乃至7の範囲にあり、中性に近いか或いは弱酸性であるという特徴を有する。このため、本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、熱可塑性ポリエステル等の縮重合型樹脂に配合したときにも、樹脂を加水分解せず、更

にマスターバッチ等に配合しても他の添加剤、例えばフェノール系酸化防止剤と反応して樹脂を着色してしまうこともなく、樹脂配合剤、特にメタロセン触媒を用いて合成した樹脂の配合剤としての安定性、耐久性に優れている。

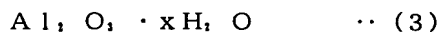
【0017】また、このアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、BET比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、粒子内部に吸着サイトとなるポアが少ないという特徴を有する。更に、このアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、 $25^\circ\text{C}$ 及び $90\% \text{RH}$ における吸湿量が $10\%$ 以下、特に $5\%$ 以下であり、吸湿量が極めて小さい範囲に抑制されている。このため、樹脂配合剤として、樹脂中に配合したときにも、熔融混練中に水蒸気の離脱に伴う発泡を生じることがなく、加工性、作業性に優れているという利点がある。更に、本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、前記式(1)の組成から明らかとなっており、分子内に多数の水酸基を有するにもかかわらず、比較的安定であり、熱重量分析において $200^\circ\text{C}$ の温度までは減量がないという特徴を有している。図8に本発明のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物の熱重量分析曲線を示す。

【0018】〔製造方法〕本発明のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、既に指摘したとおり、硫酸アルミニウム、硫酸アルカリまたは硫酸アンモニウム及び水酸化アルミニウムを水熱処理することにより製造される。用いる各原料は、前記反応式(2)に示すとおり、化学量論量でよいことが特徴である。

【0019】硫酸アルミニウムとしては、正塩が好適であり、市販の工業薬品、例えばアルミナ分が $14\sim 30\%$ の固形化品(塊状物或いは粉末)や、液体製品の何れも使用される。また、粘土鉱物を酸処理する際に副生する硫酸アルミニウムも勿論使用可能である。

【0020】1価カチオン(M)の原料としては、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウムが用いられる。これらの原料は単独でも、2種以上の組合せでも使用できる。これらの内でも、硫酸カリウムが特に好適である。

【0021】水酸化アルミニウムとしては、一般式



で表される組成を有するものが使用され、ギブサイト、パイアライト、擬ペーサイト、ダイアスポア等が挙げられる。これらの内でも、ギブサイト型のものが好適である。

【0022】水熱合成に際して、反応系における原料濃度は、種々変化させうるが、一般にアルミナ分として、 $5$ 乃至 $20$ 重量%、特に $10$ 乃至 $18$ 重量%の範囲となるのがよい。

【0023】反応系におけるアルミナ分の濃度は、生成するアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物の粒子形状に

影響を与えることが分かった。一般に、アルミナ分の反応系中の濃度が $10$ 重量%以下では球状のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物が生成し、一方この濃度が $15$ 重量%以上では紡錘状(楕円球状)のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物が生成する傾向がある。

【0024】水熱合成は、一般に $90^\circ\text{C}$ 以上、特に $150^\circ\text{C}$ の温度で行うのがよい。反応時間は、一般に昇温時間も含めて、 $8$ 時間程度が適当である。反応系の温度が上記温度に達した時点ではアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物がほぼ $100\%$ 生成していることが確認された。反応系のpHは、初期には $1.8\sim 3.0$ の範囲であり、最終pHは $4.0\sim 6.0$ の範囲であり、従って、pHの変化から反応の終点を確認することができる。勿論、粒子形状や粒子径を安定化させるために、反応終了後も上記温度に維持して熟成を行ってもよい。

【0025】本発明の合成方法では、前記反応式(2)で示すとおり、一切副生成物を生じないので、特に水洗等の生成処理を必要としない。しかしながら、原料中に含まれる不純物の影響を回避し或いは軽減するため、水洗等の精製処理を行ってもよい。

【0026】〔アルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物〕本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、前記式(1)で表される化学組成を有し、加えて、次の付加的な特徴をも有している。即ち、このアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、JISK-6220で測定した嵩比重が $0.5$ 乃至 $1.0$ 、特に $0.6$ 乃至 $0.8$ の範囲にあり、一般にデンスな部類に属する。これは、粒子中のポアが少ないことにも関連しており、樹脂への配合に際して顔料性に優れ、配合操作が容易であるという利点を与える。

【0027】また、コールター法で測定した体積基準のメジアン径が $0.5$ 乃至 $10.0\mu\text{m}$ 、特に $1.0$ 乃至 $5.0\mu\text{m}$ の範囲にあって、樹脂配合剤に適した粒度範囲にある。

【0028】また、本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物では、下記式

$$R_s = D_{75} / D_{25}$$

式中、 $D_{75}$ はコールター法による体積基準の累積粒度分布曲線の $25\%$ 値の粒径を表し、 $D_{25}$ はその $75\%$ 値の粒径を表す。で定義される粒度分布のシャープ度( $R_s$ )が $1.2$ 乃至 $2.0$ 、特に $1.4$ 乃至 $1.7$ であり、粒度も比較的均斉であり、アンチブロッキング作用に寄与する粒子の含有量が多い。このため、本発明のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、比較的少ない配合量で満足すべきアンチブロッキング作用が奏される。

【0029】更に、本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、球状乃至紡錘状の粒子形状を有するが、上記の粒子形状に関連して、粒子の長径( $D_L$ )及び短径( $D_S$ )の比( $D_L/D_S$ )で表されるアスペクト比は、一般に $0.5$ 乃至 $1.0$ 、特に $0.7$ 乃至 $1.0$ 。

10

20

30

40

50

0の範囲にある。

【0030】また、このアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物の液浸法における屈折率は、一般に1.50乃至1.57、特に1.52乃至1.54の範囲内にあって、樹脂に近い屈折率を有しており、配合樹脂組成物は透明性に優れているという利点を与える。

【0031】更に、このアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、後述する分散液摩耗試験（NF式摩耗試験）の値が0.5%以下、特に0.2乃至0.4の範囲内にあり、汎用の樹脂配合剤であるシリカやアルミノシリカに比して硬度が低い。この硬度の低さと、前述した粒子形状とが相俟って、フィルム等の樹脂成形品の表面がこすられる条件下においても、成形品表面には傷が入りにくく、耐擦傷性に優れている。

【0032】〔後処理〕本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、そのままの状態、樹脂配合剤等の用途に用いることができるのは当然であるが、所望により種々の後処理を行い、種々の用途に供することができる。

【0033】本発明に用いるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、その表面を無機酸化物、例えば酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、アルカリアルミニウム炭酸塩、無機ケイ酸塩、A型、X型、P型等の合成ゼオライト及びその酸処理物または金属イオン交換物等で被覆し或いは表面処理しておくことができる。好適な酸化物は、気相法シリカ、気相法アルミナ、気相法チタニア等であり、これらを少量配合することにより、粉体としての流動性を更に向上させることができる。配合量は、アルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物100重量部当たり、0.01乃至30重量部が適当である。

【0034】また、このアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、金属石鹸、樹脂酸石鹸、各種樹脂乃至ワックス類、シラン系、アルミニウム系、チタニウム系或いはジルコニウム系のカップリング剤等のコーティングを所望により施すことができる。これらの有機物の配合により、樹脂中への分散性を一層向上させることができる。配合量は、アルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物100重量部当たり、0.01乃至10重量部が適当である。

【0035】さらに本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物に抗菌性を示す金属や有機物質等を含むことにより抗菌性粒子として用いることもできる。抗菌性金属イオンとしては銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、ビスマス及びタリウム金属元素より選ばれた1種又は2種以上を使用することができる。これら金属元素は水可溶性塩で選ぶことが好適で、一般工業薬品や錯体化合物から選ぶことができる。その例としては、銀イオンの場合、硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ジ

アンミン銀硝酸塩、アンミン銀硫酸塩等；銅イオンの場合、硝酸銅（II）、過塩素酸銅（II）、酢酸銅（II）、硫酸銅（II）等；亜鉛イオンの場合、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等を挙げるができる。これらを用いて表面被覆、イオン交換、混晶等を行い抗菌性粒子にできる。

【0036】抗菌性有機化合物としては、一般に当業界で使用されている殺菌剤、防腐剤を挙げるができる。その例として、ヨードホルム類、ヒノキチオール等のトロポロン類、キトサン類、パラオキシ安息香酸エステル類、安息香酸、デヒドロ酢酸等の有機酸、これら有機酸の塩類、塩化ベンザルコニウム等の第4級アンモニウム塩類等を挙げるができる。特に好適な抗菌性有機化合物としてはポリビニルピロリドンヨウ素錯体が挙げられる。

【0037】〔用途〕本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物は、熱可塑性樹脂に対する樹脂配合剤として用いることができる。熱可塑性樹脂としては、例えばメタロセン触媒を用いて製造した樹脂はもちろんのこと、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンあるいはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の $\alpha$ -オレフィン同志のランダムあるいはブロック共重合体等のポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体等のエチレン・ビニル化合物共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ABS、 $\alpha$ -メチルスチレン・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のポリビニル化合物、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド等あるいはそれらの混合物のいずれかの樹脂でもよい。

【0038】このような用途に対して、本発明の樹脂配合剤は、樹脂100重量部当り0.001乃至50重量部、特に0.01乃至30重量部の量で用いられる。

【0039】勿論、それ自体公知の樹脂配合剤と併用することもできる。例えば可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、防曇剤、保温剤、難燃剤造核剤、滑剤、帯電防止剤、各種無機助剤等を併用できる。

【0040】可塑剤としては、フタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸エステル系可塑剤等のエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、磷酸エステル系可塑剤、塩素系可塑剤などがあげられる。



【0041】フェノール系酸化防止剤としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールF、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、1, 6-ヘキサメチレンビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド]、ビス[(3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド)グリコールエステル、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリエチレングリコールビス[(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]などがあげられる。

【0042】硫黄系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、ジミリスチル、ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオンネート類及びペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールβ-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類があげられる。

【0043】ホスファイト系酸化防止剤としては、例えば、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス[2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル]ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどがあげられる。

【0044】紫外線吸収剤としては例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類; 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類があげられる。

【0045】光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられ、例えば、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルスチアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルスチアレート、N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリル)ドデシルコハク酸イミド、1-[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリル)セバケート、テトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジリル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリル)・ジ(トリデシル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジリル)・ジ(トリデシル)ブタンテトラカルボキシレートなどがあげられる。

20 【0046】防曇剤としては、ステアリン酸、モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート及びソルビタンモノオレートなどが挙げられる。

30 【0047】無機系助剤の具体例としては、微粉末酸化ケイ素、塩基性炭酸マグネシウム、含アルミニウムフィロケイ酸塩、ハイドロタルサイト、リチウムアルミニウム炭酸塩、ドーソナイト、ネフェリン、アルナイト、ケイ酸カルシウム、A型、X型、P型等の合成ゼオライト及びその酸処理物または金属イオン交換物、タルク、カオリン、各種ケイ酸塩等などが挙げられる。

【0048】

【実施例】本発明を次の例で更に説明する。尚、試験方法は下記の方法に従った。

(1) BET比表面積

カルロエルバ社製 Sorptomatic Series 1900を使用し、BET法により測定した。

(2) pH

試料5%分散水溶液を5分間攪拌し、20℃でのpHを東亜電波工業社製pHメーターで測定した。

(3) 粒径(メジアン径)

平均粒径(メジアン径; μm)はコールターカウンター社製のTAII型、アパーチャーチューブ径50 μmを用いて測定した。

(4) 嵩比重

JIS-K-6220に準拠して測定した。

(5) 屈折率

予めアップ屈折計を用いて、屈折率既知の溶媒(α-ブロムナフタレン、ケロシン)を調整する。次いでLarsenの油浸法に従って、試料粉末数mgをスライドガ

ラスの上に採り、屈折率既知の溶媒を1滴加えて、カバーガラスをかけ、溶媒を十分浸漬させた後、光学顕微鏡でベッケ線の移動を観察し求める。

#### (6) 吸湿性

試料1gを150℃で2時間加熱した後、相対湿度90%、25℃の温度雰囲気中に24時間放置した時の水分吸着容量を測定した。

#### (7) アスペクト比

ターゲット	Cu
フィルター	湾曲結晶グラファイトモノクロメーター
検出器	SC
電圧	40KVp
電流	20mA
カウントフルスケール	700c/s
スムージングポイント	25
走査速度	1°/min
ステップサンプリング	0.02°
スリット	DS1° RS0.15mm SS1°
照角	6°

#### (9) 示差熱分析

理学(株)製TAS-100-TG8110を用いて測定した。測定条件としては、標準物質 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、昇温速度5℃/分、空気雰囲気中の110乃至800℃迄の範囲での熱分析を行なった。

#### (10) 赤外線吸収スペクトル

恒温乾燥機を用いて110℃で乾燥したものを試料とし日本分光(株)製のA-302型赤外吸収スペクトル分析装置を用いて測定を行った。

#### (11) 摩耗性試験

日本フィルコン株式会社製、NF式摩耗試験機を用いて摩耗度を測定した。本測定法は試料濃度2wt%の試験液を、ブロンズ製メッシュに流通循環させ、180分間におけるメッシュの重量変化から摩耗度を測定するものである。

#### 【0049】フィルム特性試験

試料フィルムの作成

#### (配合)

線状低密度ポリエチレン樹脂※ 100 重量部  
試料 0.5 重量部  
メルトフロレートが2.1g/10minの線状ポリエチレン樹脂100重量部と、5重量部の試料を押し出し機を用いて160℃でベレットを作成した。このベレット1に対して10の線状ポリエチレン樹脂を混合し190℃のダイ温度で試料濃度0.5重量部になるフィルムを製膜した。これらのベレット、フィルムを用いて以下の物理特性を測定した。

#### (11) 靱度

ASTM D1003に準拠して測定した。JIS K 7105-6.4に準拠

#### (12) イエローインデックス値

走査型電子顕微鏡(日立製S-570)で得られた写真像から、代表的な粒子を選んで、スケールを用いて粒子像の長径と短径を測定し以下の式から求めた。

$$\text{アスペクト比} = \text{短径 (DS)} / \text{長径 (DL)}$$

#### (8) X線回折像

理学電機(株)製のRAD-IBシステムを用いて、Cu-K $\alpha$ にて測定した。

#### 20 JIS K 7105-6.3に準拠

フィルム9gを型に入れ、170℃、190kgf/cm<sup>2</sup>で2時間加熱成形して厚さ3mmのプレートを作成する。作成したプレートのYI値を日本電色工業株式会社製 測色・色差計 ZE 2000を用いて測定した。

#### (13) ブロッキング性

2枚のフィルムを重ね、200g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ40℃で24時間放置後、フィルムのはがれ易さにより評価した。

◎ 抵抗なくはがれるもの

○ ややはがれにくいもの

△ はがれにくいもの

× 極めてはがれにくいもの

#### (14) スクラッチ性

製膜5時間後フィルム2枚を重ね指でこすったときの傷付きの程度により以下のように示した。

◎ ほとんど傷がつかない

○ わずかに傷がつく

△ 少し傷がつく

× 傷がつく

40 【0050】(実施例1)市販硫酸バンド(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分7.7%)1594.3gを攪拌下、硫酸カリウム210.4gと、水酸化アルミニウム376.6gを入れ混合溶液とする(pH1.9)。攪拌後静置状態でオートクレーブ中170℃まで昇温し6時間水熱反応させる。得られた反応液(水溶液pH6.2)を濾過、水洗し110℃で乾燥してカリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物(試料1-1)を998g得た。更にその表面をステアリン酸亜鉛で被覆(5%)したもの(試料1-2)を得た。分析の結果この試料の化学組成はKAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・(OH)<sub>3</sub>であり、この試料の諸物性を表1

に、この試料を含有したフィルム特性を表2へ示す。

【0051】（実施例2）市販硫酸バンド（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分7.7%）396.4gを攪拌下、硫酸カリウム52.3gと、水酸化アルミニウム93.6gを入れ混合溶液とする（ $\text{pH}$ 2.1）。攪拌後静置状態でオートクレーブ中170℃まで昇温し6時間水熱反応させる。得られた反応液（水溶液 $\text{pH}$ 5.5）を濾過、水洗し110℃で乾燥してカリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物（試料2）を240g得た。分析の結果この試料の化学組成は $\text{KAl}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ であり、この試料の諸物性を表1に、この試料を含有したフィルム特性を表2へ示す。

【0052】（実施例3）市販硫酸バンド（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分7.7%）396.4gを攪拌下、硫酸カリウム52.3gと、水酸化アルミニウム93.6gと水501.7gを入れ混合溶液とする（ $\text{pH}$ 2.7）。攪拌しながらオートクレーブ中で170℃まで昇温し6時間水熱反応させる。得られた反応液（水溶液 $\text{pH}$ 4.1）を濾過、水洗し110℃で乾燥してカリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物（試料3）を252g得た。分析の結果この試料の化学組成は $\text{KAl}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ であり、この試料の諸物性を表1に、この試料を含有したフィルム特性を表2へ示す。

【0053】（実施例4）市販硫酸バンド（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分7.7%）269.8gを攪拌下、硫酸カリウム35gと、水酸化アルミニウム62.7gと水367.4gを入れ混合溶液とする（ $\text{pH}$ 2.8）。攪拌後静置状態でオートクレーブ中130℃まで昇温する。130℃に到達した時点で反応終了とした。得られた反応液（水溶液 $\text{pH}$ 1.9）を濾過、水洗し110℃で乾燥してカリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物（試料4）を165g得た。分析の結果この試料の化学組成は $\text{KAl}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ であり、この試料の諸物性を表1に、この試料を含有したフィルム特性を表2へ示す。

【0054】（実施例5）実施例1で用いた硫酸カリウム210.4gを硫酸カリウム105.2gと硫酸ナトリウム191.2gの混合物に変更した以外は実施例1

と同様にカリウムナトリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物（試料5）を得た。分析の結果この試料の化学組成は $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ であり、この試料の諸物性を表1に、この試料を含有したフィルム特性を表2へ示す。

【0055】（比較例1）硫酸アルミニウム（JIS水道用1号品 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 16.5%）105gと硫酸カリウム（試薬品1級）150gをとり、水800gを加え溶解し、 $\text{pH}$ 2.8の硫酸アルミニウム・硫酸カリウム混合溶液を得た。この溶液に攪拌下30%水酸化カリウム溶液を滴加し、 $\text{pH}$ 4の乳白色懸濁液を得、95℃に加熱しながら30分に一度の割合で $\text{pH}$ 測定し、30%水酸化カリウム溶液で $\text{pH}$ 4に保つよう調整し5時間攪反応した。得られた白色沈殿物を濾過、水洗し、110℃にて乾燥しカリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物（試料6）を得た。この試料の諸物性を表1に、この試料を含有したフィルム特性を表2へ示す。

【0056】（比較例2）硫酸アルミニウム（JIS水道用1号品 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 16.5%）105gと硫酸ナトリウム（試薬品1級）125gをとり、水800gを加え溶解し、 $\text{pH}$ 3.2の硫酸アルミニウム・硫酸ナトリウム混合溶液を得た。この溶液に攪拌下30%水酸化ナトリウム溶液を滴加し、 $\text{pH}$ 4の乳白色懸濁液を得、85℃に加熱しながら30分に一度の割合で $\text{pH}$ 測定し、30%水酸化カリウム溶液で $\text{pH}$ 4に保つよう調整し5時間攪反応した。得られた白色沈殿物を濾過、水洗し、110℃にて乾燥しナトリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物（試料7）を得た。この試料の諸物性を表1に示した。

【0057】（比較例3）天然アルナイトを試料8として用い、そのX線回折像を図3に示した。また、この試料の諸物性を表1に示した。

【0058】（比較例4）合成球状アルミノケイ酸塩（シルトンJC-20：水澤化学工業製）を試料9として用い、摩耗性試験の比較とした。

【0059】

【表1】

	実施例				
	1	2	3	4	5
形状	紡錘状	紡錘状	球状	球状	紡錘状
粒径(μm)	5.1	3.7	6.5	2.1	3.3
BET比表面積	3.3	23.5	5.8	2.9	4.7
pH(5%/20°C)	5.4	5.1	5.3	4.4	5.4
吸湿量(%)	0.8	2.9	2.0	4.8	7.1
嵩比重(g/ml)	0.82	0.63	0.97	0.64	0.57
粒径シャープ度(Rs)	1.45	1.48	1.46	1.61	1.48
アスペクト比	0.84	0.73	0.97	0.91	0.84
屈折率	1.535	1.535	1.518	1.535	1.510
摩耗度	0.28	0.30	0.35	-	0.37
XRD	K型 本発明品	K型 本発明品	K型 本発明品	K型 本発明品	K,Na型 本発明品

	比較例			
	6	7	8	9
形状	不定形塊	不定形	破砕状	球状
粒径(μm)	5.9	6.2	-	3.0
BET比表面積	295	310	0	-
pH(5%/20°C)	3.7	3.9	5.2	-
吸湿量(%)	15.4	17.2	0.2	-
嵩比重(g/ml)	0.8	-	0.94	-
粒径シャープ度(Rs)	3.77	3.8	-	-
アスペクト比	-	-	-	-
屈折率	1.498	1.482	1.589	-
摩耗度	-	-	0.42	1.37
XRD	K型 アルナイト	K型 アルナイト	天然 アルナイト	球状アルミ/ケイ酸塩

【0060】

【表2】

	実施例					比較例	
	1-2	2	3	4	5	6	8
	Kアルナイト	Kアルナイト	Kアルナイト	Kアルナイト	K,Naアルナイト	Kアルナイト	球状アルミ/ケイ酸塩
硬度	2.5	2.2	3.1	2.0	3.0	5.5	2.27
YI	1.9	1.7	1.8	1.4	1.7	6.2	5.96
AB性	◎	◎	◎	○	◎	○	○
スクラッチ性	○	◎	○	◎	◎	△	△

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、硫酸アルミニウム、硫酸アルカリまたは硫酸アンモニウム及び水酸化アルミニウムを水熱処理することにより、上記原料が化学量論的量で反応し、副生成物を生じることなしに、高い収率と選択率とをもって、少ない工程数でアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物を製造できる。また、本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物では、個々の粒子が実質上独立した紡錘状乃至球状の新規定形粒子構造を有し、公知のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物に比して高いpH、抑制された比表面積及び吸湿性を有し、樹脂配合剤等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるカリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物のX線回折像である。

【図2】本発明によるカリウムナトリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物のX線回折像である。

【図3】天然のアルナイトのX線回折像である。

【図4】本発明によるカリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物の赤外線吸収スペクトルである。

【図5】本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物の内、紡錘状（楕円球状）のものの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

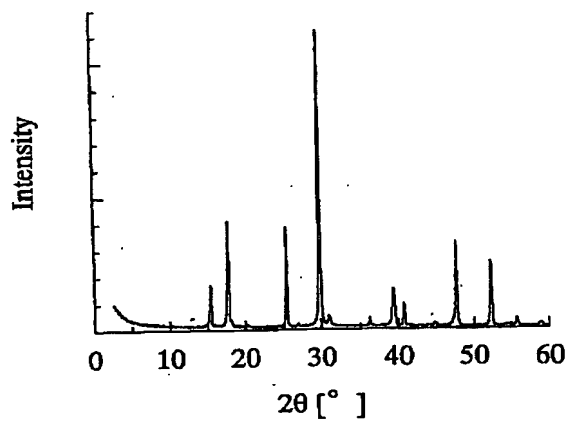
【図6】本発明によるアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物の内、球状のものの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】本発明のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物の熱重量分析曲線である。

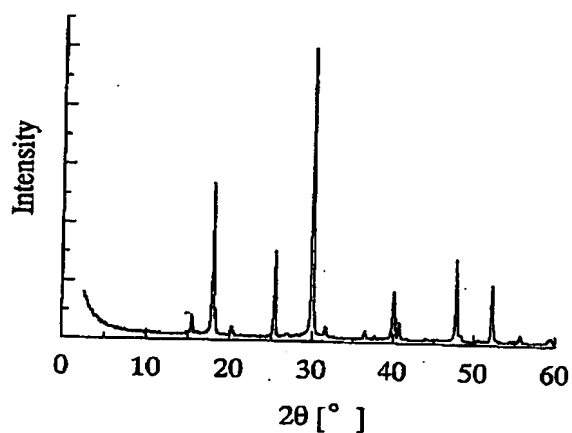
【図8】実施例1で用いたカリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物の粒度分布を示すチャートである。

【図9】比較例1で用いたカリウムアルミニウム硫酸塩水酸化物の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

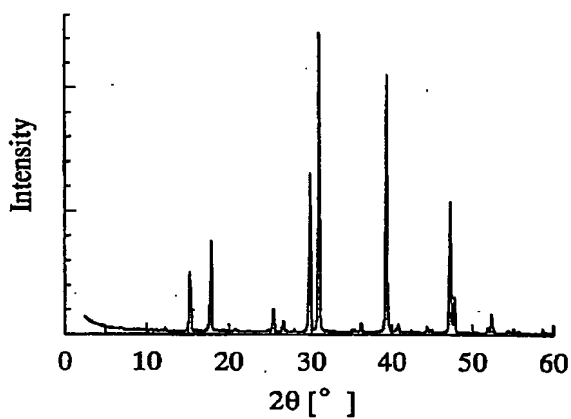
【図1】



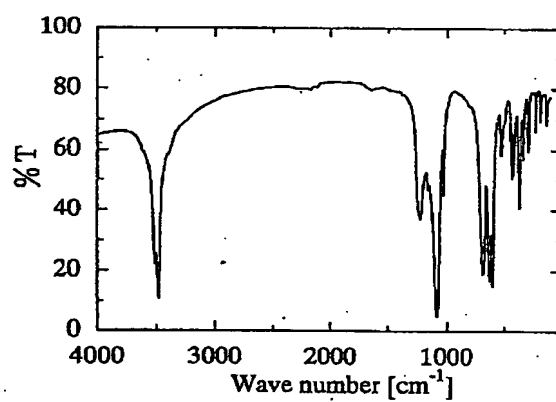
【図2】



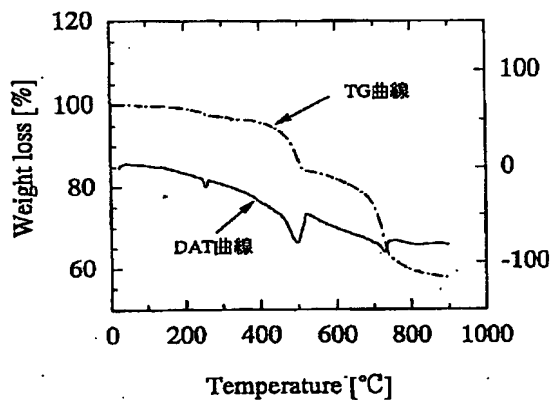
【図3】



【図4】



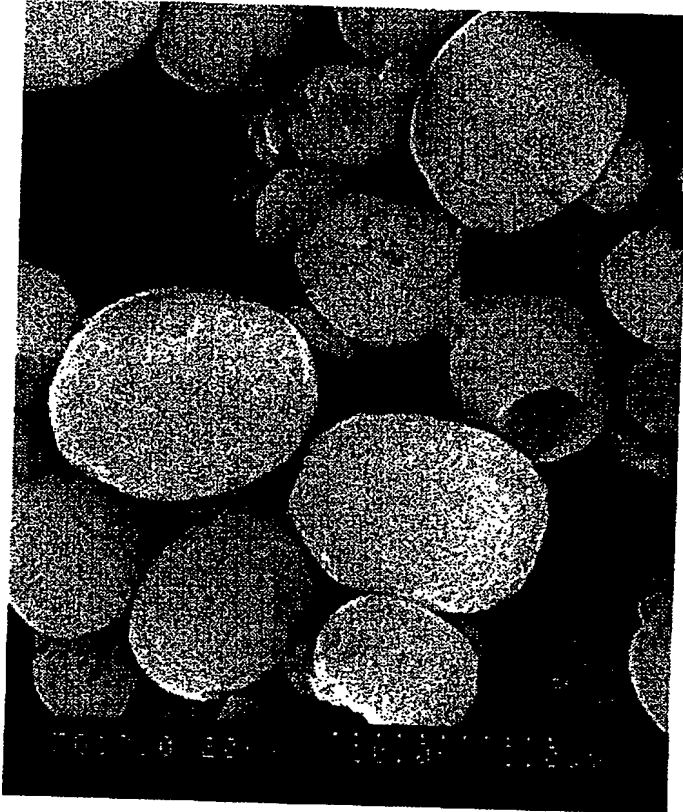
【図7】



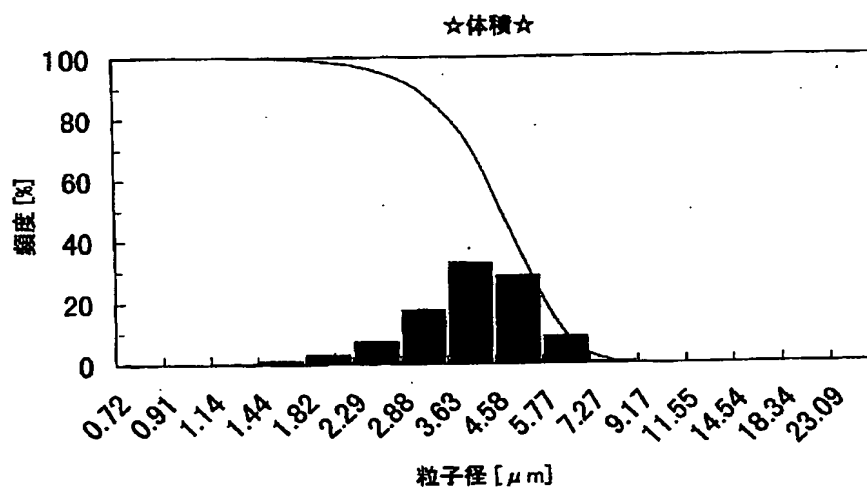
【図5】

図面代用写真

図5



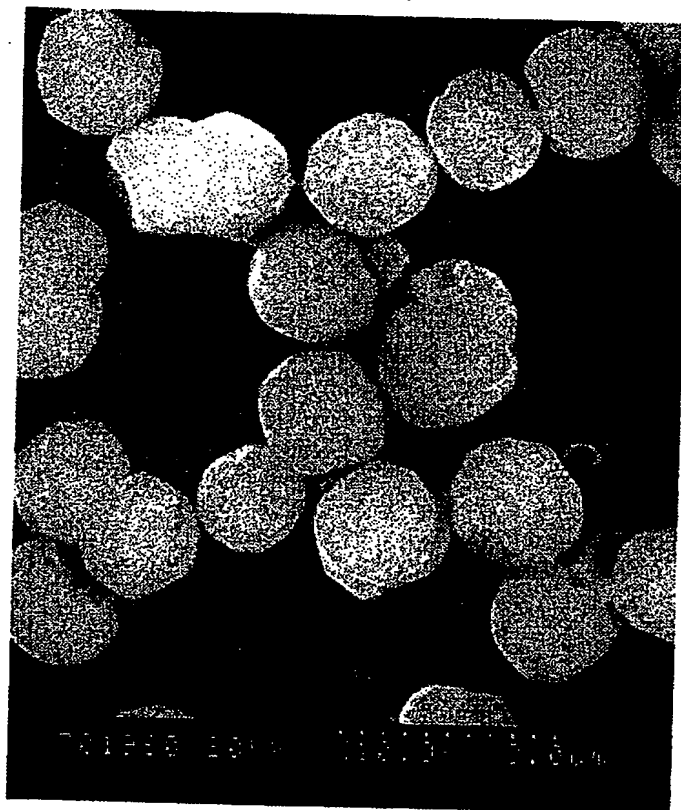
【図8】



【図6】

図面代用写真

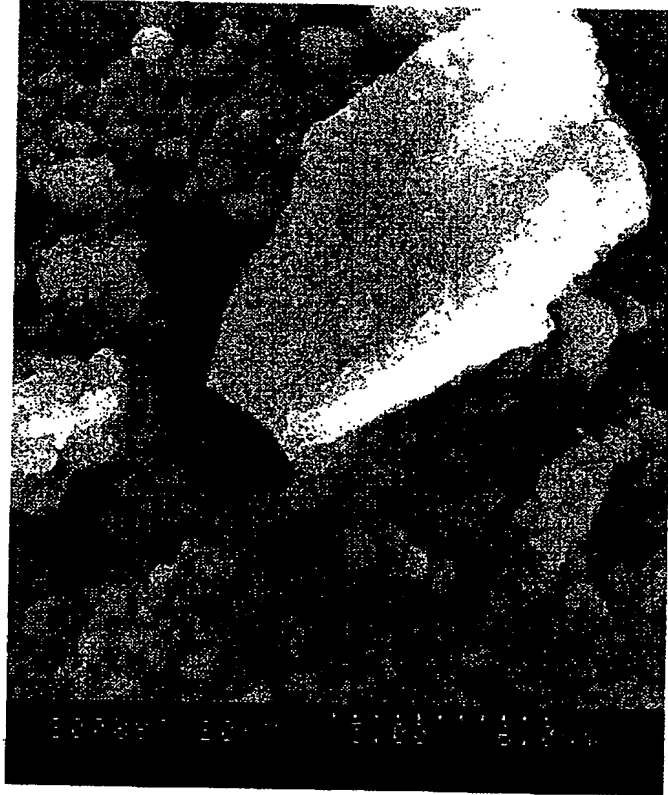
図6



【図 9】

図面代用写真

図 9



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 正巳  
東京都中央区日本橋室町 4 丁目 1 番 21 号  
水澤化学工業株式会社内  
(72)発明者 斉藤 泰雄  
東京都中央区日本橋室町 4 丁目 1 番 21 号  
水澤化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4G076 AA10 AA14 AA18 AA19 BA12  
BA43 BC02 BC07 BD02 CA03  
CA26 CA27 CA28 CA33 CA40  
DA02 DA30  
4J002 BB031 BB051 BB061 BB121  
BB141 BB151 BB171 BB221  
BC031 BC041 BC061 BC091  
BD031 BD051 BD061 BG041  
BG051 BN151 BP021 CF061  
CF071 CG001 CH071 CL011  
CL031 DG046 FA046 FA086  
FB076 FD016 GG02